

# 复合固体推进剂配方设计技术的进展

杨 可 喜

## 摘 要

本文综述了复合固体推进剂配方设计技术的概况。简要介绍了粘合剂分子设计概念和药柱的各项主要性能的预估技术及组分的相容性和互溶性,并指出了存在的问题。为最佳配方设计,减少试验数量和缩短研制周期提供了参考。

## 前 言

自1947年美国用聚硫粘合剂研制成第一个复合固体推进后,固体推进剂工业迅速发展。在五十年代,先后发展了聚酯,聚醚和聚丁二烯复合固体推进剂配方、为推进剂配方设计技术的形成和发展奠定了基础。

自六十年代以来,随着国内外固体推进剂工业和高分子材料工业的迅速发展,使得推进剂配方研究有可能通过计算来代替大量的试验工作。并逐步把推进剂药柱性能的预估成为复合固体推进剂配方设计的重要手段。为促进我国复合固体推进剂事业的发展。现将部分有关配方设计技术资料加以综合分析、以供有关人员参考。

## 一、配 方 设 计 概 况

推进剂药柱首先要满足火箭发动机的能量特性、燃烧特性、力学性质、装药工艺及安全可靠性等主要性能要求。因而推进剂配方设计应与发动机设计紧密结合。配方设计技术包括两个方面,一方面研究控制药柱各项性能的各种物理化学现象,并建立性能与有关物化结构参数之间的关系。另一方面对影响全面性能的各物化结构参数进行协调,选择满足各物化结构参数的原料组分和用量。配方设计的进行必须调节性能,组分结构及工艺条件三者的相互关系,以达到性能最佳值。然而复合固体推进剂是一种高填充固体颗粒的高分子复合材料。药柱性能与结构,结构与工艺条件之间不是单元的关系。某项性能与结构的关系是在特定限制的条件下成立的,所以药柱的综合性能与结构的全面规律性对所设计的性能会有一定差距。这点可通过经验关系和实验结果加以修正。

近十年来,发动机的性能预估技术迅速发展<sup>[1]</sup>。文献<sup>[2]</sup>所论述的固体推进剂选择,性能鉴定程序和发动机性能预估,往往都是建立在推进剂配方设计技术基础上的。推进剂的配方设计促进了原料的分子设计,其中主要原材料之一的粘合剂的分子设计,有时成为推进剂配方设计的一个重要组成部分。目前,配方的能量预估不仅以电算法代替了手工计算,而且提供了简便准确的快速法<sup>[4]</sup>;不仅能计算理论比冲,而且可用简化法预测特定发动机的实际

比冲<sup>[5]</sup>。燃烧特性的预估已有一定进展。粘合剂的分子设计<sup>[3]</sup>和用分子理论描述药柱的力学性质<sup>[6]</sup>方面已有相当发展。颗粒堆积的最小空隙率计算为选择工艺提供了条件。原料组分的热化学数值和比重等物理常数计算已相当准确。近年来组分相容性和互溶性概念的引入，为配方组分选择和药柱安全可靠性的预测提供了依据。现在推进剂配方虽未形成系统的配方设计技术，但在很多方面已经做到通过计算来代替大量的试验工作，使配方的综合性能调整到最佳范围，下面对有关配方设计技术作一综合介绍。

## 二、粘合剂的分子设计

粘合剂在推进剂中起着燃料和组分间的粘结作用。其类型影响着药柱的各项性能。因此，粘合剂的选择和研究是十分重要的。

粘合剂的分子设计主要考虑的项目有：

### (一) 能学性质和结构关系

目前所发展的交联粘合剂主要有碳氢聚硫、碳氢聚醚、聚丁二烯、饱和碳氢、氟碳、硝基、氟胺基和硼氮氢八类。其能量要求可利用确定的氧化剂对设计的粘合剂分子预先设计一些简化配方，再用能量预估技术<sup>[1]</sup>进行计算，以便确定粘合剂的类型和组成。

### (二) 力学性质和结构关系

药柱的力学性质是由粘合剂经交联剂和增链剂凝胶化反应产生的网络高聚物所提供。首先应选择官能团。目前最常用的凝胶化反应基团有硫醇基，羧基、羟基等，也有用环氧基、氮丙啶、异氰酸酯和胺基。官能度由交联度的要求确定。

文献<sup>[3]</sup>提出了橡胶分子在宽温度和时间条件下对基本物性的物质函数来研究拉伸松弛模量 $E_r(t)$ 。基本关系式为：

$$E_r(t) = E_e + \frac{E_g - E_e}{(1 + t_r/\tau_0)^n}$$

其中 $E_g$ 为玻璃态下的模量、 $E_e$ 为橡胶态平衡模量、 $\tau_0$ 为过渡区拐点特性松弛时间、 $n$ 为过渡区拐点特性松弛时间梯度、 $t_r$ 为温度换算时间 $t_r = t/a_T$ 。 $a_T$ 为位移因子由WLF方程得到：

$$\log a_T = \frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)}$$

$C_1$ 和 $C_2$ 为与标准状态有关的常数， $T_g$ 为玻璃化温度。把 $E_g$ 、 $E_e$ 、 $\tau_0$ 、 $n$ 和 $T_g$ 五个模量参数与十个橡胶结构参数建立起函数关系、确定了结构参数的计测性后即可进行模量分子设计。

六十年来，发展了高聚物的凝胶化理论<sup>[7,8]</sup>和溶胶凝胶分配理论<sup>[9]</sup>，给交联度预测奠定了基础。结合高聚物弹性理论和大分子运动影响就可确定高聚物模量，亦可为粘合剂分子设计提供依据。

### (三) 玻璃化温度和结构关系

玻璃化温度是衡量药柱低温性能的参数。已知分子结构预估玻璃化温度已有大量报导。Mapeu<sup>[10]</sup>对橡胶类高聚物提出如下计算式：

$$T_g(^{\circ}\text{C}) = 0.02EK - 105$$

其中 $E$ 为极性基团内聚能(卡/克分子)， $K$ 为主链上每四个碳原子所含基团数。根据分子结构查表得 $E$ 值即可计算 $T_g$ 值。Robert<sup>[11]</sup>根据在玻璃化温度附近的热运动能大于分子间内聚能时，

链段自由内旋转运动方可发生,即克分子内聚能 $E_c = E_R + C$ 。其中克分子转动能 $E_R = \frac{1}{2}nRT_g$ 、

$R$  为气体常数,  $C$  为与 $n$ 有关的参数。由实验得 $E_c = \frac{1}{2}nRT_g - 25n$ ,  $n$ 为转动自由度, 由化学结构按一定法则确定, 查表得 $E_c$ 就可计算 $T_g$ 值。

Аскабский<sup>[12]</sup>提出了各种类型聚合物的玻璃化温度计算式为:

$$\log T_g = \frac{\sum K_i^*}{N_A \sum \Delta V_i} + A^*$$

其中 $A^*$ 值为1.435,  $K^*$  值为原子及分子间相互作用类型系数, 可查表得。 $\Delta V_i$ 为聚合物重复链节的原子范德华体积增量、通过原子或原子基团的范德华半径计算或查表得,  $N_A$ 为阿佛加德罗常数。据称通过大量计算值与实验值比较极为接近。

#### (四) 粘度和结构关系

粘合剂的粘度对药柱的多种性能特别是工艺性能影响较大。其值在一定的温度下与分子量有关<sup>[13]</sup>。本体粘度在缠结分子量以下为:

$$\eta = K_1 \bar{M}_w$$

重均分子量 $\bar{M}_w$ 大于缠结分子量时为:

$$\eta = K_2 \bar{M}_w^{3.4}$$

至今未见到能预估已知分子结构的粘度值、仅由实验测定。适合于作推进剂的粘合剂分子量必须低于缠结分子量、其粘度一般不大于300泊。

#### (五) 其他物理参数的预估

粘合剂的生成热是能量计算的一个重要常数, 可以由键能法和基团法预估。根据聚合物链节利用原子克分子体积加和法可计算很多基本物理特性, 如密度、热胀系数、玻璃化温度、熔点、折射指数和溶解度参数等。

粘合剂的密度可由下式计算<sup>[12]</sup>:

$$d = \frac{K_{cp} M}{N_A \sum \Delta V_i}$$

其中 $\Delta V_i$ 为聚合物重复链节某原子或原子团的范德华体积增量、 $M$ 为重复链节分子量、 $N_A$ 为阿佛加德罗常数,  $K_{cp}$ 为平均聚集系数, 对非结晶无定形聚合物20°C时其值为0.681。已知分子结构查表得 $\Delta V_i$ 并可计算出 $d$ 值。

药柱的密度直接影响着发动机的质量比和总冲重。已知各组分的密度可用下式计算药柱密度:

$$d_p = \frac{\sum_i^k w_i}{\left[ (1-\varepsilon) \sum_{i=1}^s \left( \frac{w_i}{d_i} \right) + \sum_{i=s+1}^{k-s} \left( \frac{w_i}{d_i} \right) \right]}$$

其中 $w_i$ 为第 $i$ 组分重量,  $d_i$ 为第 $i$ 组分密度,  $K$ 为总组分数,  $S$ 为粘合剂系统组分数,  $\varepsilon$ 为粘合剂系统固化体积收缩率。

### 三、能量特性的预估

比冲预估是配方设计各项性能预估中比较成熟的一项技术。早期的简化法较为近似，随着电子计算技术的发展比冲理论计算出现了一些标准计算程序<sup>[14]</sup>。近年来我国不少单位对Happer<sup>[18]</sup>提出的简化算法加以修正导得了各类配方比冲计算式。实际比冲预测技术的发展对理论比冲的偏差进行了修正，例如最高理论比冲的铝含量为24%，预估的最高实际比冲铝含量为10%<sup>[15]</sup>。当然在确定铝含量时须考虑药柱的密度变化。文献<sup>[16]</sup>利用流体力学原理而不受发动机试车数据限制来预测实际比冲，其值相差0.6%以内。Coats等人<sup>[5]</sup>对多种发动机C\*效率作了广泛分析、提出了适用范围较广的半经验关系式，为配方设计者提供了简便可靠的算法。下面对理论比冲快速算法<sup>[4,17]</sup>和实际比冲简化算法<sup>[1]</sup>作一简介：

#### (一) 比冲快速算法

文献<sup>[17]</sup>通过对中高能推进剂配方的电算结果经回归分析得到 $P_c = 70$ 大气压下的比冲计算式为：

$$I_{sp} = 63.74Q^{0.3333} \cdot n^{0.3500} \cdot C^{0.1800} \text{ (秒)}$$

Q为100克推进剂反应热、n为100克推进剂气体产物的克分子数、C为100克推进剂燃烧产物的总热容。文献<sup>[4]</sup>用类似方法提出了各类配方计算式为：

在 $P_c = 60$ 大气压下比冲大于270秒配方(不含 $AlH_3$ )计算式为：

$$\log I_{sp} = 1.6438 + 0.2516 \log Q + 0.2596 \log \frac{100n}{C}。$$

在 $P_c = 60$ 大气压下比冲小于270秒配方(不含 $AlH_3$ )计算式为：

$$\log I_{sp} = 1.9498 + 0.3156 \log Q + 0.2965 \log n - 0.2285 \log C$$

在 $P_c = 60$ 大气压下含 $AlH_3$ 的配分计算式为：

$$\log I_{sp} = 1.8372 + 0.3636 \log Q + 0.3447 \log n - 0.2374 \log C$$

以上各式计算结果剩余标准偏差为1.2~2.5秒。对含Al推进剂燃烧室温度为：

$$T_c = 5885 - 10000 / \left( \frac{Q}{C} + 1 \right) ^{\circ} K$$

n、Q和C值计算：

首先计算出100克推进剂各元素的克原子数m和初焓 $H_0$ ，再通过如下关系计算燃气产物：

$$n_{N_2} = \frac{m_N}{2}$$

$$n_{CO} = m_C$$

$$n_{Al_2O_3} = \frac{m_{Al}}{2}$$

对含铝，硼系统有

(1) 当 $m_F \geq m_B$ 时则

$$n_{BOF} = m_B$$

$$n_{HCl} = m_{Cl}$$

$$n_{HF} = m_F - n_{BOF}$$

若  $m_o - n_{Co} - 3n_{Al_2O_3} - n_{BOF} \leq \frac{m_H - n_{HCl} - n_{HF}}{2}$  时则

$$n_{H_2O} = m_o - n_{Co} - 3n_{Al_2O_3} - n_{BOF}$$

$$n_{H_2} = \frac{m_H - n_{HCl} - n_{HF} - 2n_{H_2O}}{2}$$

若  $m_o - n_{Co} - 3n_{Al_2O_3} - n_{BOF} > \frac{m_H - n_{HCl} - n_{HF}}{2}$  时则

$$n_{H_2O} = \frac{m_H - n_{HCl} - n_{HF}}{2}$$

$$n_{CO_2} = m_o - n_{Co} - 3n_{Al_2O_3} - n_{H_2O} - n_{BOF}$$

$$n_{Co} = m_C - n_{CO_2}$$

(2) 当  $m_F < m_B$  时则

$$n_{BOF} = m_F$$

$$n_{BOCl} = m_B - n_{BOF}$$

$$n_{HCl} = m_{Cl} - n_{BOCl}$$

若  $m_o - n_{Co} - 3n_{Al_2O_3} - n_{BOF} - n_{BOCl} \leq \frac{m_H - n_{HCl}}{2}$  则

$$n_{H_2O} = m_o - n_{Co} - 3n_{Al_2O_3} - n_{BOF} - n_{BOCl}$$

$$n_{H_2} = \frac{m_H - n_{HCl} - 2n_{H_2O}}{2}$$

若  $m_o - n_{Co} - 3n_{Al_2O_3} - n_{BOF} - n_{BOCl} > \frac{m_H - n_{HCl}}{2}$  则

$$n_{H_2O} = \frac{m_H - n_{HCl}}{2}$$

$$n_{CO_2} = m_o - n_{Co} - 3n_{Al_2O_3} - n_{H_2O} - n_{BOF} - n_{BOCl}$$

$$n_{Co} = m_o - n_{CO_2}$$

在  $m_{Cl} = 0$  时, 生成 BOF, 多余的 B 生成 BO。

含锂系统先生成  $L_iF$  和  $L_iCl$ , 后生成  $L_iOH$ ; 含铝系统先生成  $Al_2O_3$ , 后生成  $AlCl$  和气态铝; 多余的氯生成  $Cl_2$ , 多余的氧生成  $O_2$ 。

计算得燃气克分子数  $n_i$  后, 查表得  $\Delta H_{fi}$  和  $C_{pi}$  再计算:

$$n = \sum_{i=1}^E n_i - n_{Al_2O_3}$$

$$C = \sum_{i=1}^E n_i C_{pi}$$

$$Q = \left| H_o - \sum_{i=1}^E \Delta H_{fi} \cdot n_i \right|$$

## (二) 简化法预估发动机实际比冲

Coats等人<sup>[1]</sup>提出的实际比冲计算程序为:

实际比冲  $I_{spd} = I_{sp} \cdot \eta_{\mu}$  (秒)

总比冲效率  $\eta_{\mu} = \eta_Q \cdot \eta_F$

燃烧效率计算:

$$\eta_Q = [K + (10 - a) \cdot (10 - 0.1K)] \cdot bc$$

a为铝含量, 当 $a \leq 10$ 时a取实际用量, 当 $a > 10$ 时取 $a = 10$ 代入。

b为绝热系数, 完全绝热 $b = 1.00$ , 非绝热 $b = 0.99$ 。

c为粘合剂类型常数, 其值为:

|         |           |       |           |
|---------|-----------|-------|-----------|
| NF:     | C = 1.008 | HTPB: | C = 1.003 |
| PGA/NC: | C = 1.008 | CTPB: | C = 1.000 |
| PBAA:   | C = 1.006 | NC:   | C = 0.998 |
| PBAN:   | C = 1.006 | PU:   | C = 0.992 |

K为燃速常数, 由下表查得:

| 燃 速 (吋/秒) | K    | 燃 速 (吋/秒) | K    | 燃 速 (吋/秒)   | K     |
|-----------|------|-----------|------|-------------|-------|
| 0.11      | 91.4 | 0.19      | 96.7 | 0.90        | 99.3  |
| 0.12      | 93.1 | 0.20      | 97.0 | 1.00        | 99.4  |
| 0.13      | 94.0 | 0.30      | 97.7 | 1.20        | 99.6  |
| 0.14      | 94.6 | 0.40      | 98.2 | 1.40        | 99.7  |
| 0.15      | 95.1 | 0.50      | 98.6 | 1.60        | 99.8  |
| 0.16      | 95.6 | 0.60      | 98.9 | 1.80        | 99.9  |
| 0.17      | 96.0 | 0.70      | 99.1 | $\geq 2.00$ | 100.0 |
| 0.18      | 96.4 | 0.80      | 99.2 |             |       |

喷管效率 $\eta_F$ 的计算:

$$\eta_F = 100 - (\eta_{Div} + \eta_{kiv} + \eta_{BL} + \eta_{TP} + \eta_{SUB})$$

(1) 扩散损失

$$\eta_{Div} = 50 \left[ 1 - \cos \frac{\alpha + Q_{EX}}{2} \right] \%$$

$\alpha$ 为喷管扩散半角,  $Q_{EX}$ 为喷管排气夹角

(2) 化学动力学损失

$$\eta_{kiv} = 33.3 \left[ 1 - \frac{\text{理论冻结 } I_{sp}}{\text{理论平衡 } I_{sp}} \right] \cdot \left( \frac{200}{P} \right)$$

P为燃烧室压力(磅/吋<sup>2</sup>)、当 $P < 200$ 时P取200、当 $P \geq 200$ 时、P取实际值。

### (3) 边界层损失

$$\eta_{BL} = C_1 \frac{P^{0.8}}{D_t^{0.2}} [1 + 2 \exp(-C_2 P^{0.8} t / D_t^{0.2})] (1 + 0.016(\varepsilon - 9))$$

$D_t$  为喷嘴直径(吋),  $t$  为时间(秒),  $\varepsilon$  为膨胀比, 对钢喷嘴常数, 当  $C_1 = 0.00365$ ,  $C_2 = 0.000937$ ,  $C_1 = 0.00506$ ,  $C_2 = 0$ 。

### (4) 二相流损失

$$\eta_{TP} = C_3 \frac{\xi C_4 \cdot D_p^5}{P^{0.15} \cdot \varepsilon^{0.08} \cdot D_t^6}$$

$\xi$  为凝聚相克分子数,  $D_p$  为粒子尺寸( $\mu$ ), 各常数为:

当  $\xi \geq 0.09$  时,  $C_4 = 0.5$  有:

|                          |              |             |              |
|--------------------------|--------------|-------------|--------------|
| $D_t < 1$ 则:             | $C_3 = 9.0$  | $C_5 = 1.0$ | $C_6 = 1.0$  |
| $1 \leq D_t \leq 2$ 则:   | $C_3 = 9.0$  | $C_5 = 1.0$ | $C_6 = 0.8$  |
| $D_t > 2$ 和 $D_p < 4$ 则: | $C_3 = 13.4$ | $C_5 = 0.8$ | $C_6 = 0.8$  |
| $4 \leq D_p \leq 8$ 则:   | $C_3 = 10.2$ | $C_5 = 0.8$ | $C_6 = 0.4$  |
| $D_p > 8$ 则:             | $C_3 = 7.58$ | $C_5 = 0.8$ | $C_6 = 0.33$ |

当  $\xi < 0.09$  时,  $C_4 = 1.0$  有:

|                          |              |             |              |
|--------------------------|--------------|-------------|--------------|
| $D_t < 1$ 则:             | $C_3 = 30.0$ | $C_5 = 1.0$ | $C_6 = 1.0$  |
| $1 \leq D_t \leq 2$ 则:   | $C_3 = 30.0$ | $C_5 = 1.0$ | $C_6 = 0.8$  |
| $D_t > 2$ 和 $D_p < 4$ 则: | $C_3 = 44.6$ | $C_5 = 0.8$ | $C_6 = 0.8$  |
| $4 \leq D_p \leq 8$ 则:   | $C_3 = 34.0$ | $C_5 = 0.8$ | $C_6 = 0.4$  |
| $D_p > 8$ 则:             | $C_3 = 25.2$ | $C_5 = 0.8$ | $C_6 = 0.33$ |

$$D_p = 0.454 P^{1/3} \cdot \xi^{1/3} [1 - \exp(0.004 L^*)] (1 + 0.045 D_t)$$

$L^*$  发动机特征长度, (吋)。

### (5) 潜入损失

$$\eta_{sub} = 0.0684 \left( \frac{P \xi}{A^*} \right)^{0.8} \cdot \frac{S^{0.4}}{D_t^{0.2}}$$

$A^*$  为喷嘴入口面积/喷嘴面积,  $S$  为潜入长度/内部发动机长度。

## 四、燃烧特性的预估

Osborn 和 Burick 指出<sup>[19]</sup>线性燃速是推进剂受到的静压  $P_c$ , 初温  $t_p$ , 燃烧火焰温度  $t_f$ , 湿燃表面燃气横向速度  $u_g$ , 氧化剂/燃料比  $O/F$ , 药柱组成  $C-F$ , 氧化剂粒度和药柱形状因子  $G$  的函数, 表示为:

$$r_o = f(P_c, t_p, t_f, u_g, O/F, C-F, O-P, G)$$

文献<sup>[20]</sup>利用 Beckstead 模型对过氯酸铵和含氮的氧化剂推进剂配方燃速特性进行了预测, 但由于影响药柱线性燃速的因素多, 关系复杂, 对已知组成的药柱燃速较准确的预估技术有待深入研究。

目前压力指数的预估取得了一定进展。早期 Heaston<sup>[21]</sup>提出了如下定量关系式:

$$n = \log \left( \frac{1}{\text{Lewis 数}} \right)$$

其中莱维斯数为质量扩散率与热扩散率的比值, 确定lewis数极为困难, 不便应用。陈华庭<sup>[22]</sup>根据凝缩相化学反应和气相竞争火焰协合燃烧模型为基导得了计算n的半经验式为:

$$n = N_{ox} \delta_{ox} + M_f R + \xi$$

其中  $N_{ox}$ ,  $M_f$  分别为氧化剂和粘合剂的重量分数,  $\delta_{ox}$  为氧化剂爆燃压力指数、 $R$  为粘合剂竞争系数、 $\xi$  为修正参数。只要确定  $\delta_{ox}$ 、 $R$  和  $\xi$  就可预估  $n$  值。

$\delta_{ox}$  计算:

爆燃压力指数  $\delta_{ox}$  是爆速的函数, 以密度为  $\rho_o$  时的爆速  $D\rho_o$  来表示的经验关系为:

$$\text{当 } D\rho_o \geq 8.04 \text{ 米/秒时 } \delta_{ox} = 1 - (8.983 - D\rho_o)/2.270$$

$$\text{当 } D\rho_o < 8.04 \text{ 米/秒时 } \delta_{ox} = 1 - (8.983 - D\rho_o)/4.00$$

$R$  和  $\xi$  计算:

取  $R = -1$  时  $\xi$  的计算式为:

$$\xi = [(0.1918K - 0.417) + (0.4P - 0.63) + F_{su}] \times 0.1471。$$

式中

$$K = \frac{1}{[O_f] \cdot [O_{ox}]}$$

$[O_f]$  为一克粘合剂燃烧成  $CO$  和  $H_2O$  的需氧量(%),  $[O_{ox}]$  为一克氧化剂的有效氧含量(%).

$$F_{su} = (M_{ox} - M_{AP})/4.49M_{AP}$$

$M_{AP}$ 、 $M_{ox}$  分别为过氯酸铵和其他氧化剂液态分子量。

$$P = Q_f / T_{ox}$$

$P$  为凝聚相反应系数,  $Q_f$  为粘合剂分解热(千卡/千克)、 $T_{ox}$  为氧化剂初始分解温度( $^{\circ}C$ )。

含多种氧化剂时,  $\xi$  值为:

$$\xi = \sum_{i=1} \left( \frac{N_i}{S - N_{Al}} \right) \xi_i$$

$N_i$  为氧化剂  $i$  组份分数(%),  $S$  为总固体含量(%),  $N_{Al}$  为铝含量(%). 由此方法估算的压力指数值与实测值偏差  $\leq \pm 0.05$ . 复合改性双基药压力指数可由下式估算<sup>[23]</sup>:

$$n = M\delta_{oB} + \sum_{i=1}^s N_i \delta_{ox} + \sum_{i=1}^s \frac{N_i}{\sum N_i} \xi_i$$

$M$  和  $N_i$  分别为模体和炸药  $i$  的重量分数,  $\delta_{oB}$  和  $\delta_{ox}$  分别为模体和炸药  $i$  的爆燃压力指数。

徐声才<sup>[24]</sup>根据“分解混合燃烧模型”提出压力指数为固相分解气体扩散阻力系数  $R_f$ 、“热-冷”覆盖层影响系数  $R_c$  和推进剂气相燃烧理论压力指数相乘。结合药条在密闭弹内燃烧过程并假定产物符合热力学过程和理想气体定律, 导得压力指数估算式为:

$$n = \left( \frac{T_{db}}{T_{do}} \right)^2 \frac{\log[(\Phi N_p / P_o) + 1]}{\log[(N_p + N_o)T] - \log N_o T_o}$$

$T_{db}$  为粘合剂分解温度( $^{\circ}C$ )、 $T_{do}$  为氧化剂分解温度( $^{\circ}C$ )、 $N_p$  为推进剂燃烧产物气体克分子数、 $P_o$  为弹内药条燃烧前压力(公斤/时<sup>2</sup>)、 $T_o$  和  $T$  分别为药条初始温度和燃烧火焰温度( $^{\circ}C$ )。

$$\phi = \frac{\alpha R}{V_0 n_0} \left( \frac{N_0 q_0}{\bar{C}_{Pa}} + T_0 n_0 \right)$$

其中 $\alpha$ 为考虑热损和气体凝消的系数,  $R$ 是气体常数,  $V_0$ 为克分子气体标准体积,  $n_0$ 为一克推进剂燃气克分子数,  $N_0$ 为药条燃烧前弹内起始克分子数、 $q_0$ 为一克推进剂燃烧产生的热量(卡/克)、 $\bar{C}_{Pa}$ 为推进剂平均比热(卡/克·°K)。已知药条的初始状态, 已知氧化剂和粘合剂分解温度, 计算100克推进剂产生的总克分子数及燃烧100克推进剂弹内火焰温度即可计算 $n$ 。

## 五、力学性质预测

在配方研制中表征力学性质的主要参数是抗拉强度、最大延伸率、模量和主曲线。药柱的力学性质主要由粘合剂系统的力学性质和粘合剂系统与固体颗粒填料之间的界面效应所决定。高聚物力学性质预测基于粘合剂结构与性能关系研究。目前描述力学性质主要利用原子或原子基团的范德华体积增量累积加和法和高聚物弹性分子统计理论两种。前者除了预估已知结构聚合物比重、线胀系数, 定压比容, 溶解度参数、表面张力、玻璃化温度、熔点、介电常数和泊松比等外, 还可预估线性聚物强度和模量<sup>[25]</sup>。但不适用于非线性高聚物材料。而弹性分子理论是建立在网络结构高分子基础上的, 但欲准确预估材料的力学性质须进一步研究。有关弹性分子理论的研究工作包括:

(1) 应力——应变关系式推导<sup>[13]</sup>、指出了弹性模量是交联度的函数。

(2) 凝胶化理论研究、早期由Flory<sup>[26]</sup>指出, 但仅适用于单分散官能度体系, 六十年代以来有了进一步发展<sup>[7,8]</sup>、结果指出了凝胶化程度取决于重均官能度、配料比和反应程度。

(3) 溶胶凝胶分配的研究<sup>[9]</sup>。结果表明溶胶含量取决于重均官能度, 配料比和反应程度。

(4) 官能度表征和测试技术研究。由于粘合剂官能度存在着分布, 同时包含着零官能度成分, 所以应测定有效官能度或官能度分布。

(5) 交联密度的测定及预估研究。交联度的测定方法早已有成熟方法, 近来提出了交联度预估的尝试<sup>[27]</sup>。

(6) 固体颗粒填料界面效应研究。填料在聚合物中存在着使模数升高的“Mullins”效应<sup>[13]</sup>, 模数随填料体积分数变化的关系式已有不少报导, 对推进剂以EVD方程<sup>[28,29]</sup>较合适。Sato和Furukawa<sup>[30]</sup>引进了粘合参数, Nielsen<sup>[31]</sup>提出了界面脱粘状态关系式。近年来对界面粘结剂的研究十分重视。

Landel<sup>[6]</sup>根据分子理论对复合推进剂力学性质作了定量描述。提出药柱最大强度表达式为:

$$\sigma_m = E(t_m) \cdot g(\Phi) \cdot \varepsilon_m f(\varepsilon_m, t_m \cdot \Phi)$$

其中 $E(t_m)$ 为模量函数,  $g(\Phi)$ 为填料体积效应,  $\varepsilon_m f(\varepsilon_m, t_m \cdot \Phi)$ 为应变函数。模量 $E(t_m)$ 由平衡模量和二个时间模量组成, 即 $E(t_m) = E_0 + E_{ch} + E_x$ 。  $E_0$ 由交联度计算而得, 分子链构形模量 $E_{ch}$ 和分子缠结滑动模量 $E_x$ 由FLW理论<sup>[32]</sup>求得、文献<sup>[33]</sup>和<sup>[34]</sup>分别提出了近似和精确计算法。对 $g(\Phi)$ 填料无结块时由EVD方程得:

$$E = E_0 \left[ 1 + \frac{1.25\Phi}{1 - \Phi/\Phi_m} \right]^2$$

其中 $E_0$ 为胶片模量、 $\Phi$ 和 $\Phi_m$ 分别为填料体积和最大填料体积分数。考虑界面粘结状态应由有效体积分数 $\Phi_{eff}$ 代替 $\Phi$ 。据文献(35) $\Phi_{eff}$ 为:

$$\Phi_{eff} = \frac{\Phi}{1 + K\varepsilon_{eff}}$$

$K$ 为界面粘结参数、 $\varepsilon_{eff}$ 为 $\varepsilon/(1 - \Phi^{1/3})$ 。

$ef(\varepsilon)$ 为非线性函数由Treloar的反Langevin函数近似求得<sup>[36]</sup>、文献(32)提出了新近似算法。Langevin方程有:

$$ef(\varepsilon) = \left[ \frac{n^{1/2}}{3} L^{-1} \left( \frac{\lambda}{n^{1/2}} \right) - \frac{1}{\lambda^{3/2}} L^{-1} \left( \frac{1}{\lambda^{1/2} \cdot n^{1/2}} \right) \right]$$

$L^{-1}$ 为反Langevin函数, 其值 $L^{-1}(x) = y$ 有  $x = \coth y - \frac{1}{y}$ , 统计单元 $n$ 值为:

$$n = \rho fg / VM_s$$

$\rho$ 为密度,  $g$ 为凝胶分数,  $M_s$ 为单元分子量,  $V$ 为交联度、 $f$ 为链端修正数, 最后可得药柱强度计算式为:

$$\sigma = E(t) \cdot h(\Phi_{eff}) \cdot ef(\varepsilon).$$

## 六、工艺性能预估

衡量工艺性能的主要项目是药浆的起始粘度、适用期、流动性和流平性能。适用期主要决定于初始反应速度、而流动性和流平性除受起始粘度影响外, 还决定于颗粒结配及分布、界面状态等因素。配方设计中首要考虑的是药浆起始粘度和最佳颗粒结配。

药浆起始粘度为胶的粘度和填料体积分数的函数。粘合剂的本体粘度前面所述是分子量及其分布的函数, 在适用期内分子量必须低于临界值。

填料体积的粘度效应, 文献(37)已有论述、Landel等人提出为:

$$\eta = \eta_0 (1 - \Phi / \Phi_m)^{2.5}$$

Chong等人提出为:

$$\eta = \eta_0 \left[ 1 + 0.75 \frac{\Phi / \Phi_m}{1 - \Phi / \Phi_m} \right]^2$$

森另郎等人提出为:

$$\eta = \eta_0 \left[ 1 + \frac{K}{1/\Phi - 1/\Phi_m} \right]$$

其中 $\eta_0$ 为粘合剂系统粘度,  $\Phi$ 和 $\Phi_m$ 分别为固体填料和最大填料体积分数、 $K$ 为与粒径和比表面有关的常数。文献(38)利用最大浇注粘度确定 $\Phi_m$ 值。粘度结配对粘度影响极大, 国外已有最佳结配或分布计算程序, 但未公开发表。Graton-Fraser<sup>[39]</sup>提出了均一球粒堆积六种模型, 指出了最大空隙率为47.64%和最小空隙率为25.95%。津津见雄文<sup>[40]</sup>指出椭球形堆积方式与球粒有同样的空隙率。实验证明<sup>[37, 38]</sup>堆积密度最大, 药浆粘度低、流动性好。文献(41)指出二级配时大颗粒60~70%时为最佳, 且粒径相差应尽可能大。Furnas<sup>[42]</sup>提出如下计算式:

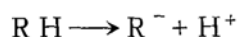
$$\frac{V^n \cdot \ln V(1-V)}{(1-V^{n+1})(1-V^n)} = \frac{(2.62K^{1/n} - 3.24K^{2/n}) \ln K}{(1 - 2.62K^{1/n} + 1.62K^{2/n})n^2}$$

$n$ 为最大堆积密度下进入大颗粒空间的级份数、 $K$ 为最小粒径与最大粒径比,  $V$ 为均一粒径堆积空隙分数。此关系为最佳结配提供了计算方法。

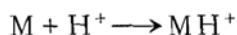
## 七、组分的相容性和互溶性

相容性是推进剂配方组分间是否存在有不希望的化学物理作用; 互溶性是配方组分间是否相互浸润或溶解。相容性和互溶性对药柱性质和安全可靠性关系很大, 应作为配方设计的内容之一。

相容性研究方面, 吉林大学量子化学组提出了酸碱性预估法<sup>[43]</sup>。该法假设配方组分混合接近气相、通过计算各组分气相酸性和气相碱性来作为判断各组分相容性的一种手段。气相酸性由下式反应热效应表征



用  $P \cdot A \cdot (R^-)$  表示吸收热量。气相碱性衡量获得  $H^+$  能力, 反应式为:



用  $P \cdot A \cdot (M)$  表示放出热量。它们的能量计算方程为:

$$P \cdot A \cdot (R^-) = E(R^-) - E(RH)$$

$$P \cdot A \cdot (M) = E(M) - E(MH^+)$$

其中  $E$  代表分子或离子总能量、用量子化学计算法得到。已知分子键长和键角数据就可计算酸碱性。由酸碱性可确定反应活泼中心, 继而可判断相容性程度。

互溶性研究方面, 文献<sup>[44]</sup>利用溶解度参数  $\delta$  值判断增塑剂的互溶性。此法亦可判断其他组分的互溶性或浸润性。

根据热力学原理在二组分混合时相互作用参数  $\mu$  和两个组分的溶解度参数存在着如下关系:

$$\mu = \beta + V_1(\delta_1 - \delta_2)^2/RT.$$

$\beta$  为与理想溶液偏差修正因子、两组份互溶应满足  $\mu < 0.5$ 。即应使  $V_1(\delta_1 - \delta_2)^2/RT = 0$ , 则  $\delta_1 = \delta_2$ 。这样只要测定或计算出组分  $\delta$  值并比较它们的相近程度就可判断互溶性。 $\delta$  值可由文献<sup>[12]</sup>预测。

## 八、结 语

以药柱各项性能预测技术为主要内容的配方设计技术近年来发展很快。应用配方设计技术有可能在所选原料基础上通过少量必要试验就可获得主要药柱性能参数和装药工艺参数。它将使最佳配方的研制、缩短研制周期、减少试验数量提供可靠途径。然而运用配方设计技术本身不能代替配方试验工作。配方药柱性能的预估不能提供发动机装药配方, 而只能提供配方试验合理方案, 使研制工作克服盲目性, 增强自觉性、提高药柱的可靠性。

目前配方设计技术还很不完备, 在燃速催化剂、界面粘结剂、表面活性剂和防老化剂等组分的分子设计及效果须深入研究; 原料和成品的安全可靠性预测及各项性能协调技术等方有待进一步探讨。推进剂工作者不仅要掌握配方设计技术, 而且应通过配方研制工作认真总结实践经验, 不断补充和完善, 使配方设计技术在我国四化建设中发挥更大的作用。

## 参 考 文 献

- 〔1〕 《固体火箭发动机性能预估技术的发展状况》兵工情报专题报告(79)—6 五机部210所、79.4.
- 〔2〕 NASA-SP-8064(1971)(译文)“固体推进剂选择与性能鉴定”科技情报资料 75年第一期七机部四十二所(内刊)
- 〔3〕 《高分子的分子设计》3(日)东京培风馆出版(1972)
- 〔4〕 《固体推进剂会议资料汇编》(推进剂部分)上册(1976)
- 〔5〕 D.E.Coats等“A Computer Program for the Prediction of Solid propellant rocket motor performance” Vol 1.1975. (A D-A015140).
- 〔6〕 R.F.Landel. AIAA 76—191
- 〔7〕 唐敖庆, 岳国粹《热固性树脂的固化理论》中国科学院长春应化所(内部资料)1964.
- 〔8〕 杨可喜.《聚氨酯型复合固体推进剂的固化理论》八机部第一届学术报告会报告, 北京 1980.3.)
- 〔9〕 唐敖庆, 岳国粹《热固型树脂的溶胶凝胶分配理论》长春统计化学报告会报告1978年.
- 〔10〕 Марей. Каучук и Резина 2.1.(1960)
- 〔11〕 A.H.Robert. J. Appl. Poly. Sci 5, 318(1961)
- 〔12〕 A.A. Аскабский. успехи Химии Том XL VII Выпуск 6 (1977)
- 〔13〕 F.Bueche《Physical Properties of Polymer》N.Y.1962.
- 〔14〕 S.Gordon; B.J.Mcbride. NASA SP-273(1971).
- 〔15〕 AIAA 76—745.
- 〔16〕 “固体推进剂火箭发动机推力损失预测”(译文)固体火箭技术(试刊)1978年P. 7.
- 〔17〕 陈立班, 简显光“关于中高能固体推进剂的能量估算”化学推进剂1975年第1期 P.45
- 〔18〕 M.J.Happer“A Short Method for the Calcul.of Isp”
- 〔19〕 R.T. Holzmann《Chemical rockets and flame and explosives Technology》N. Y.1969.P.54.
- 〔20〕 王光天“国外固体推进剂稳态燃烧研究概况之二”七机部四十二所(内部资料)1979.12
- 〔21〕 A D815882(1966)
- 〔22〕 陈华庭“复合固体推进剂压力指数的理论估算”七机部四十二所(内部资料)1978年.
- 〔23〕 陈华庭, “复合改性双基药压力指数的研究”1979年重庆燃烧会议报告
- 〔24〕 徐声才“复合固体推进剂压力指数的理论估算”1979年重庆燃烧会议报告
- 〔25〕 金丸竞著《材料强度论——龟裂ε破断》(日)共立出版株式会社1977.
- 〔26〕 P.J.Flory《Principles of polymer Chemistry》N.Y.(1953)

- 〔27〕 H.E.Marsh,AIAA 76—193.
- 〔28〕 H.Eilers,Kolloid z 97.313(1941).
- 〔29〕 R.F.Landel,T.L.Smith,J.Am.Rocket Soc 31 599(1961)
- 〔30〕 Y.Sato,J.Furukawa,Rub.Chem.Techno.36.1081(1963)
- 〔31〕 L.E.Nielsen,J.Appl.Polymer Sci 10.97(1966).
- 〔32〕 R.F.Landel,R.F.Fedors,Moacanin.J.“polymer materials for unusual Service Conditions”John wilezand Sons 157-168(1973)
- 〔33〕 H.L.Layton,AIAA 75—1281.
- 〔34〕 R.F.Landel,R.F.Fedors.”Mechanical Behavior of Materials”Proceedings of the 1971 internation conference on Mechanical Behavior of materials Kyoto Japan 3.496—507(1972).
- 〔35〕 J.Polymer Scien,polymer Symposium №48 (1974).
- 〔36〕 R.C.Mauser等, In.En.chem.48.1202(1956).
- 〔37〕 朱万章“复合固体推进剂药浆流变学问题”化学推进剂 78年第二期(内刊).
- 〔38〕 赵世昭、高慧清“过氯酸铵含量对药浆流变性能影响研究”七机部四十二所(内部资料) 1965.10.
- 〔39〕 Graton,Fraser,J.Geology 43.P.785(1935).
- 〔40〕 津津见雄文《粉体と工业》(日)5.2P.27(1973)
- 〔41〕 狩野武著《粉粒体输送装置》(日)昭和44年6月日刊工业新闻社。
- 〔42〕 C.C.Furnas,I.E.C.23.9.1052(1931)
- 〔43〕 吉林大学量子化学组“2号和6号炸药反应活泼中心和相容性的理论分析”吉林大学化学系(内部资料)1978.1.
- 〔44〕 姜志荣“增塑理论概述和对增塑剂要求”七机部四十二所(内部资料)1978年.

本文曾得到丁宏勋教授的指教,在此表示谢意